Pitié-Salpêtrière

Université Pierre-et-Marie-Curie

Faculté de Médecine Pierre-et-Marie-Curie

PCEM 1

Support de cours

CHIMIE GENERALE

CHAPITRE II - LIAISONS CHIMIQUES

Professeur Antoine GEDEON
Professeur Ariel de KOZAK

(mise à jour : 28/5/2007)

CHAPITRE II : LIAISONS CHIMIQUES

1. Liaisons chimiques.

1.1. Schéma de Lewis.

- **Schéma de Lewis d'un atome.**
  Chaque atome est entouré d'un nombre de points égal au nombre d'électrons de valence. Ex: H· ; ·C̤̈l:
- **Schéma de Lewis d'une molécule.**
  Les atomes s'unissent en mettant chacun en commun un ou plusieurs électrons appartenant à leur couche de valence. Ex: H•—•H

1.2. Règle de l'octet.

- **Gaz rares ⇒ Configuration stable ⇒ Huit électrons sur la couche externe (sauf pour He : 2 électrons) ⇒ OCTET**

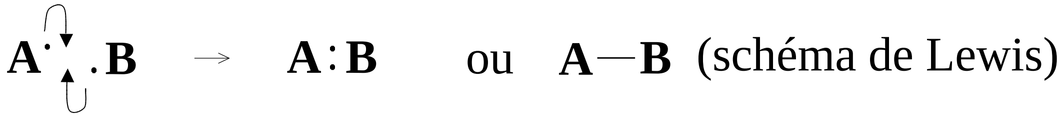
- **Chaque atome engagé dans une liaison cherche à acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit dans la classification périodique :**

⇒ OCTET

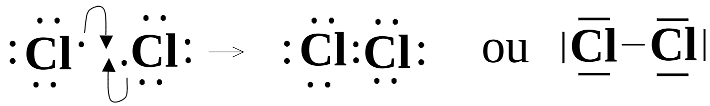
1.3. Types de liaisons.

1) Liaison covalente : Δ EN faible < 2 (EN = électronégativité).

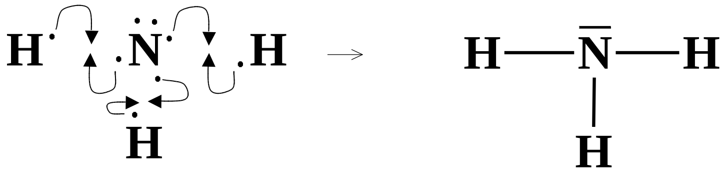
C'est une mise en commun d'un ou de plusieurs doublets d'électrons entre deux atomes identiques ou ayant des électronégativités voisines.
Chacun des deux atomes fournit un ou plusieurs électrons de sa couche externe.



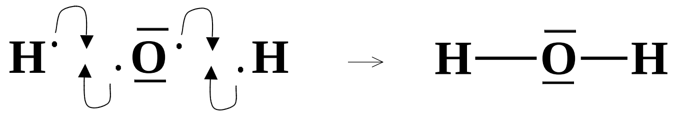
Exemples.
- Formation de la molécule de dichlore Cl_2 : **$_{17}$Cl : …. / $3s^2\ 3p^5 \Rightarrow$ 7 électrons de valence**



- Formation de la molécule d'ammoniac NH_3 : **$_7$N : …. / $2s^2\ 2p^3 \Rightarrow$ 5 électrons de valence**



$_8O$: .... / $2s^2\ 2p^4 \Rightarrow$ 6 électrons de valence



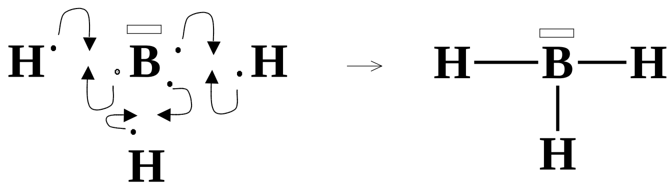
Les doublets assurant des liaisons ⇒ **doublets liants.**

Les doublets n'assurant pas de liaison ⇒ **doublets non liants** ou **doublets libres.**

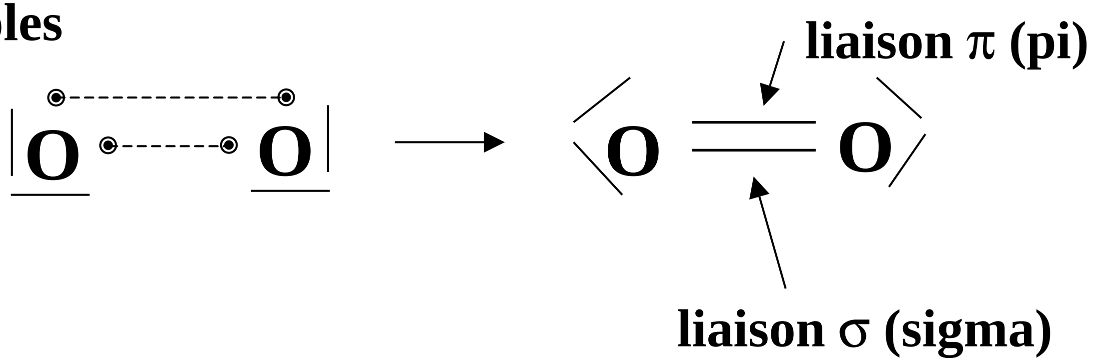
- La formation de liaisons ne conduit pas nécessairement à la saturation de la couche externe par huit électrons (configuration de gaz rare).

- Il peut subsister dans la molécule des cases vides (orbitales) sur certains atomes.

***Exemple*. Dans l'hydrure de bore BH_3, le bore possède une orbitale restée vide : c'est une lacune électronique.**

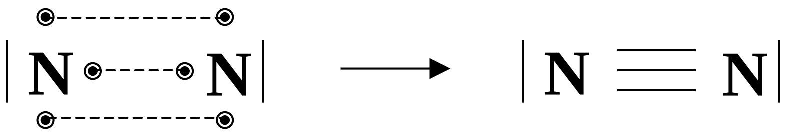


• **Liaisons covalentes multiples**

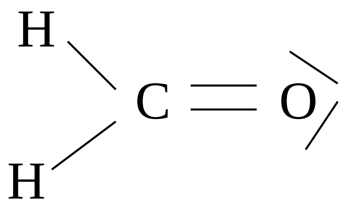
***Exemples.* -** Le dioxygène : 

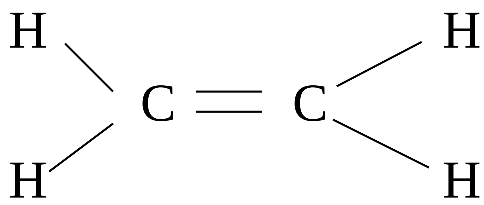
Les deux liaisons σ et π ne sont pas de même nature.

Elles ont des énergies différentes.

- Le diazote : 

1 liaison σ
et
2 liaisons π





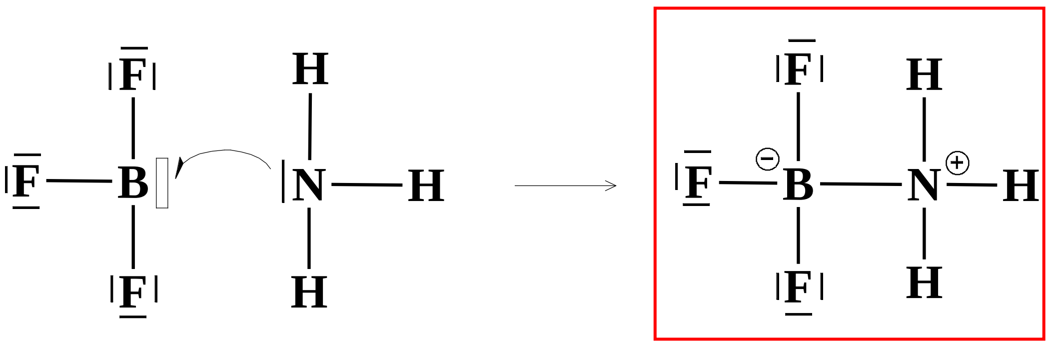
2) Liaison covalente dative.

C'est une mise en commun d'électrons entre un atome B qui possède un doublet libre (non liant) et un autre atome A qui comporte une lacune électronique :

$$A\,\square \curvearrowleft |B \longrightarrow {}^{\ominus}A—B^{\oplus}$$

Symbole : Flèche du donneur vers l'accepteur OU tiret avec des charges formelles. L'usage actuel est d'utiliser le symbolisme : $^{\ominus}A—B^{\oplus}$

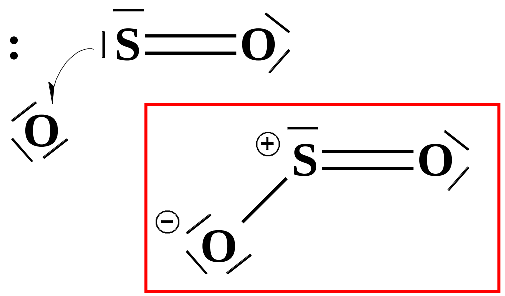
Exemples : le trifluorure de bore BF_3 et l'ammoniac NH_3 forment un composé d'addition.



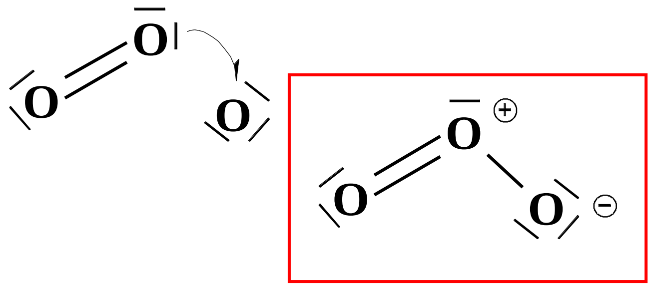
Pas de flèche dans le schéma (ou diagramme) de Lewis

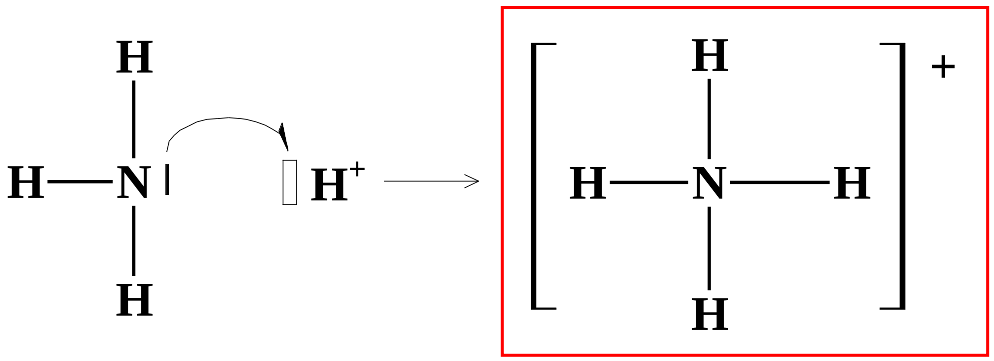
$_{16}S$: … / $3s^2$ $3p^4$ ⇒ 6 électrons de valence

SO_2 :



O_3 :

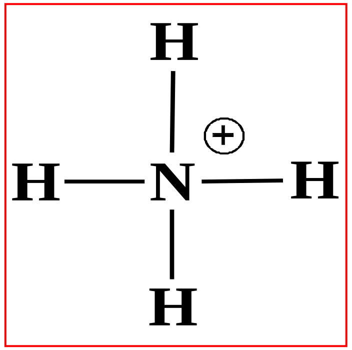




Pas de flèche dans le schéma (ou diagramme) de Lewis

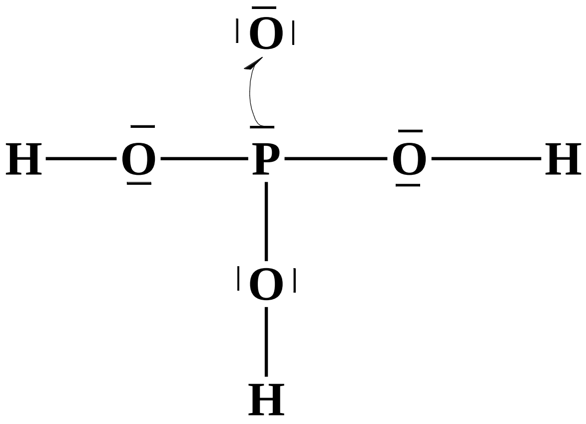
Les quatre liaisons N–H sont identiques

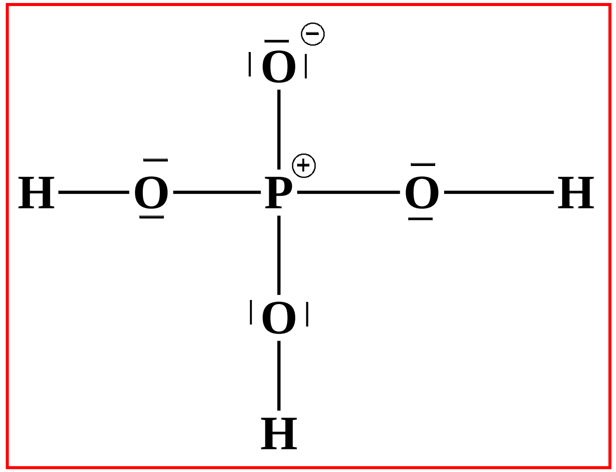
Autre représentation :



L’azote a en effet fonctionné comme donneur et a perdu un électron.

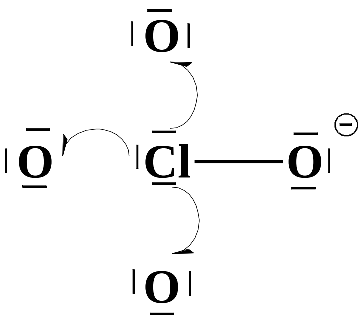
• H_3PO_4

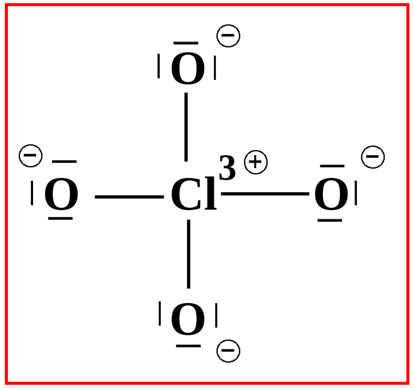




$_{15}$P : …. / $3s^2\ 3p^3 \Rightarrow$ 5 électrons de valence

• ClO_4^-

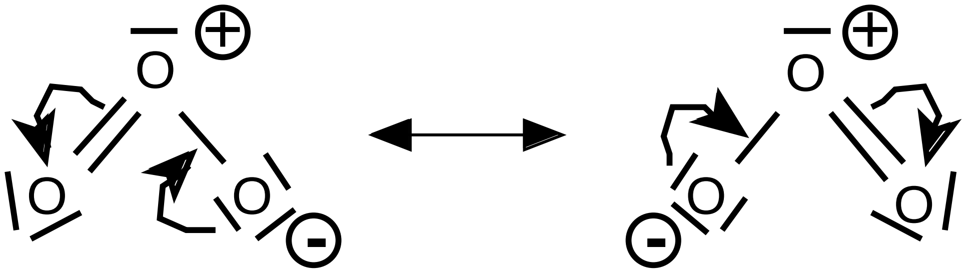




$_{17}$Cl : …./ $3s^2\ 3p^5 \Rightarrow$ 7 électrons de valence

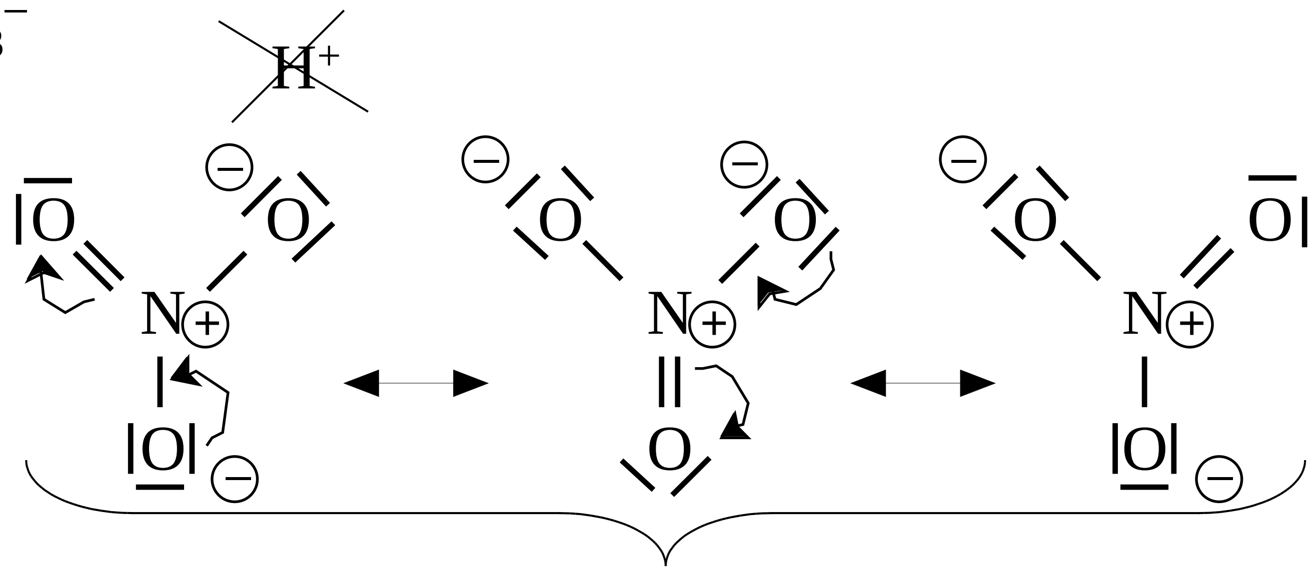
• **Mésomérie**

- O_3



Les liaisons O−O ne sont ni simples, ni doubles $\Rightarrow$ longueur et énergie sont intermédiaires (indice de liaison moyen : $N_l = \frac{1+2}{2} = 1,5$)

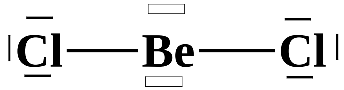
- NO_3^-

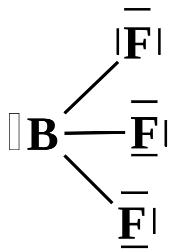


formes mésomères ou limites

- **Octet étendu et hypervalence : non respect de la règle de l'octet.**

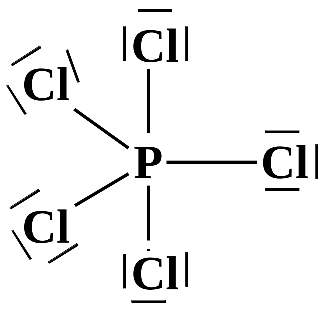
- **Pour les éléments de la deuxième période ⇒ la règle de l'octet est respectée.**
  Exceptions : **le béryllium Be dans $BeCl_2$ ou le bore B dans BF_3.**





- **Pour les autres éléments de la classification périodique : la règle de l'octet n'est pas toujours respectée** : **extension de l'octet ⇒ Hypervalence.**

Exemple : PCl_5



(10 e⁻ autour de P : hypervalence)

3) Liaison ionique : Δ EN grand > 2 (EN = électronégativité).

Condition : une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

Il y a un transfert total d'un ou de plusieurs électrons de l'élément le moins électronégatif vers l'élément le plus électronégatif ⇒ formation de deux ions :

$$A^{\cdot} \; {}^{\cdot}B \longrightarrow A^{+} \; |B^{-}$$ (B plus électronégatif que A)

Exemple : $Na^{\cdot} \; {}^{\cdot}\underline{\overline{Cl}}| \rightarrow [Na^{+} ; Cl^{-}]$

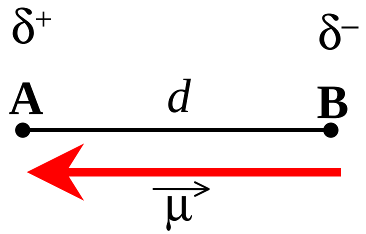
EN (Cl) = 3,1 ; EN (Na) = 0,9

4) Liaison covalente polaire dans un composé A–B.

A et B ont des électronégativités différentes :

⇒ déplacement du nuage électronique vers l'élément le plus électronégatif *(par exemple B)*;

⇒ apparition de charges partielles δ^+ sur A et δ^- sur B.



Par convention, le vecteur $\vec{\mu}$ est orienté de la charge négative vers la charge positive.

⇒ apparition de moment dipolaire réel : $\|\vec{\mu}\|$ = | charge | • distance

$$\|\vec{\mu}\| = |e.\delta| \bullet d$$ **dans une liaison covalente polaire**

Si la liaison est purement IONIQUE : $\Rightarrow \delta = 1$; $[A^+ ; B^-] \Rightarrow \mu_i = |e| \cdot d$ **(en C.m)**

$$\Rightarrow \mu_{ionique} \text{ (en C.m)} = \mu_i = 1,6.10^{-19}.d_{(m)} = 1,6.10^{-19}.d_{(Å)}.10^{-10} = 1,6.10^{-29}.d_{(Å)}$$

$$\text{or} \quad 1 \text{ Debye} = \frac{1}{3}.10^{-29} \text{ C.m} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu_i \text{ (en Debye)} = 1,6 \times 3.d_{(Å)} = 4,8.d_{(Å)}}$$

• **Détermination du pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison covalente A-B polaire (A et B sont des éléments monovalents).**

Le pourcentage de caractère ionique (% i) d'une liaison A-B est lié à la valeur de δ :

- si δ = 0 : la liaison est covalente à 100 % ⇒ (% i) = 100 δ = 0 %
- si δ = 1 : la liaison est ionique à 100 % ⇒ (% i) = 100 δ = 100 %

Comme : $\mu_{réel} = |\delta.e|\, d$ on en déduit : $\delta = \frac{\mu_{réel}}{|e|\, d} = \frac{\mu_{réel}}{\mu_i}$

$$\textbf{(\% i)} = \textbf{100}\ \delta = \frac{\mu_{\textbf{réel}}}{\mu_{\textbf{i}}}\ \textbf{x 100}$$

avec :

$$\mu_{réel} = \frac{(\%\ i)}{100}.\mu_i$$

Exemple : H–F

$\mu_{réel} = 1{,}98\ D = 6{,}60.10^{-30}\ C.m$

$\mu_i = 1{,}6.10^{-19}.d_{(m)} = 14{,}72.\ 10^{-30}\ C.m$

$d = 0{,}92\ Å = 0{,}92.10^{-10}\ m$

$\mu_i = 4{,}8 \cdot d_{(Å)} = 4{,}42\ D$

$$(\%\ i) = \frac{\mu_{réel}}{\mu_i}\ x\ 100 = \frac{1{,}98}{4{,}42}\ x\ 100 = 45\ \%$$

$$\delta = 0{,}45 \quad \Rightarrow \quad {}^{+0{,}45}H - F^{-0{,}45}$$

1.4. Limites et insuffisances du modèle de Lewis.

Le modèle de Lewis :

- permet d'interpréter d'une façon satisfaisante les mécanismes fondamentaux de formation et de rupture des liaisons.

- n'explique pas les propriétés magnétiques des molécules ou des ions moléculaires.

- n'apporte pas d'éléments sur l'orientation géométrique des liaisons, la différence de comportement entre les liaisons σ et les liaisons π.

2. Géométrie des édifices covalents. Règles de GILLESPIE.

Ce n'est pas une nouvelle théorie de la liaison, mais un procédé de raisonnement (simple et efficace) qui permet de prévoir de façon qualitative la géométrie des petites molécules covalentes. Ce modèle est basé sur la répulsion des paires électroniques de la couche de valence.

V. S. E. P. R.

(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

$$AX_mE_n$$

A : atome central
X : atome lié à A
m : nombre d'atomes X liés à A
E : doublet libre autour de A
n : nombre de doublets libres autour de A

Règles de Gillespie

1) Tous les doublets (liants et libres) de la couche de valence de l'atome central A sont placés à la surface d'une sphère centrée sur le noyau.

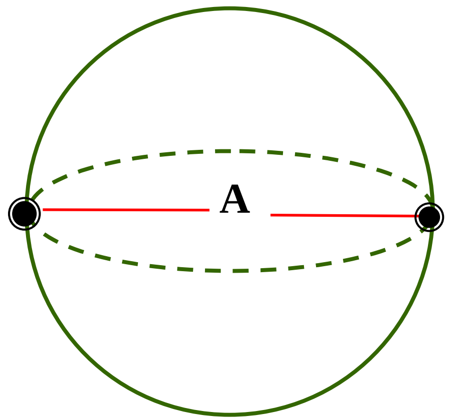
2) Les doublets d'électrons se positionnent de telle sorte que les répulsions électroniques soient minimales (les doublets sont situés aussi loin que possible les uns des autres).

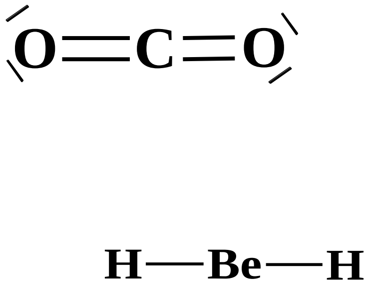
$\mathbf{AX_mE_n}$

m + n	Géométries de base
2	linéaire
3	triangulaire plane
4	tétraédrique
5	bipyramide trigonale
6	octaédrique

AX_2

Géométrie de base linéaire





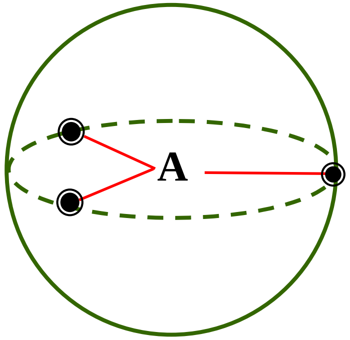
La géométrie adoptée est celle qui éloigne au maximum les deux doublets

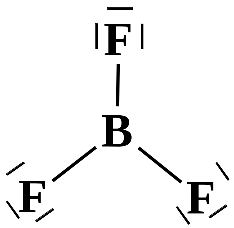
$\Rightarrow \alpha = 180°$

Molécule linéaire

AX_3

Géométrie de base triangulaire plane



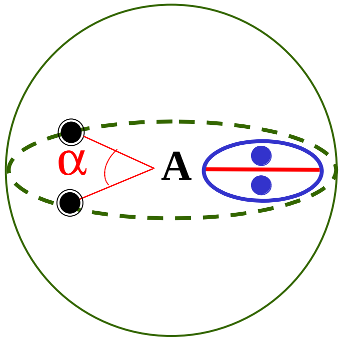


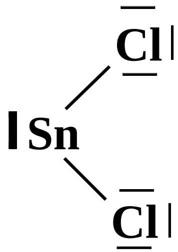
α = 120°
Molécule triangulaire plane

Exemple : **BF_3**

AX_2E

α < 120°





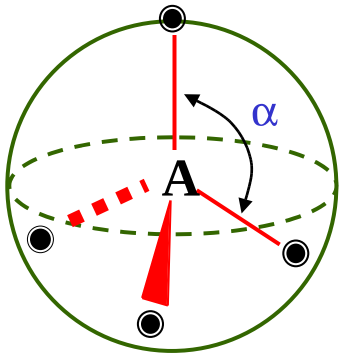
Molécule coudée ou angulaire

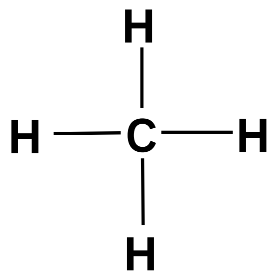
Exemple : **$SnCl_2$**

Un doublet libre E occupe un volume supérieur à celui d'un doublet liant au voisinage de l'atome central $\Rightarrow \alpha \searrow$; $\alpha < 120°$

Géométrie de base tétraédrique

AX_4

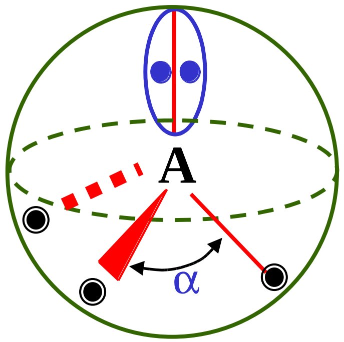


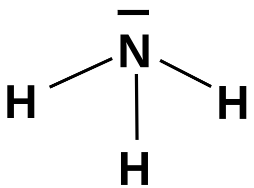


Exemple : **CH_4**

α = 109°28'

AX_3E





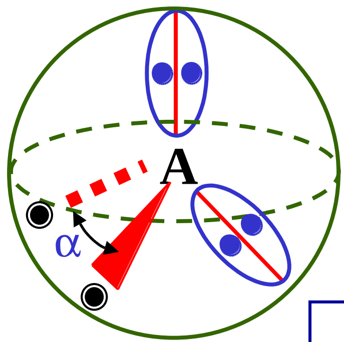
α < 109°28'

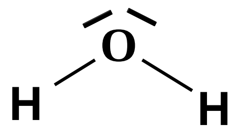
Pyramide trigonale

Exemple : **NH_3**

α = 107°

AX_2E_2





α << 109°28'

Molécule coudée en forme de V ou angulaire

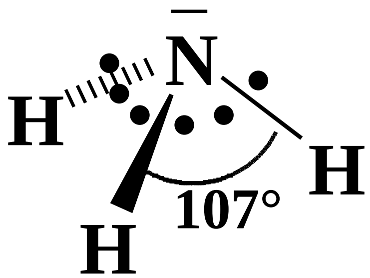
Exemple : **H_2O**

α = 104°

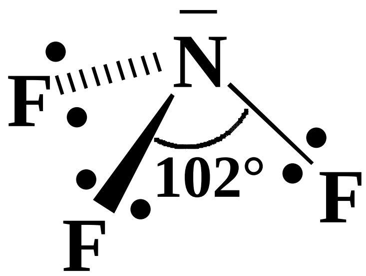
AX_3E

NH_3

N—H
1 Å



NF_3



N—F
1,4 Å

$$\alpha_{NH_3} > \alpha_{NF_3}$$

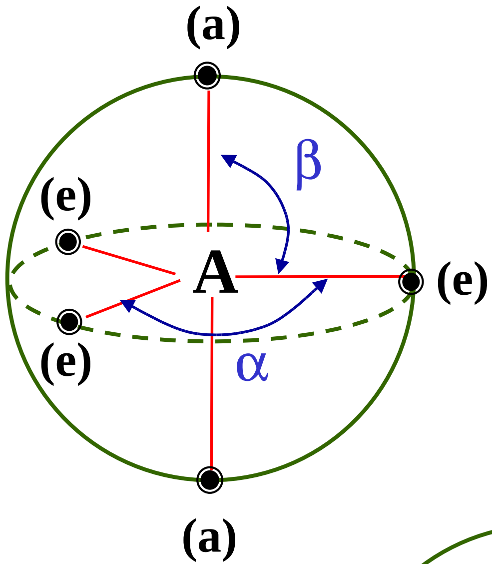
EN(F) > EN(H) $\Rightarrow$ les doublets liants dans NH_3 sont localisés au voisinage de N

$\Rightarrow$ répulsion entre les doublets liants ↗ $\Rightarrow$ α ↗

AX_5

α = 120°

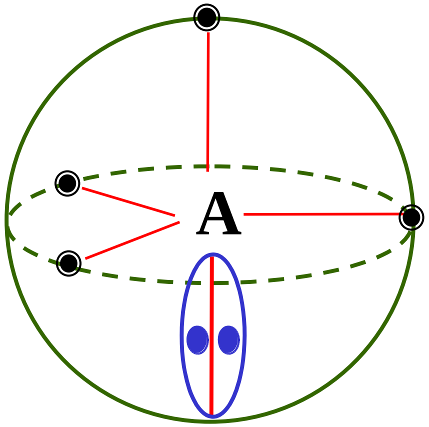
β = 90°



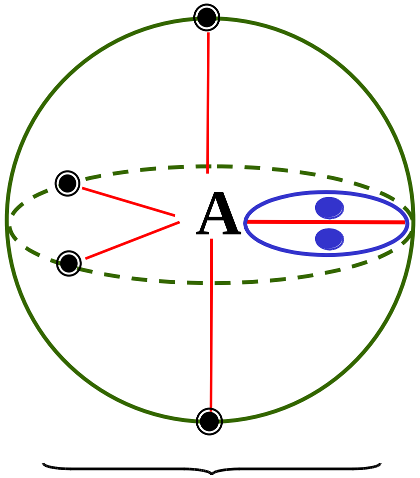
PF_5

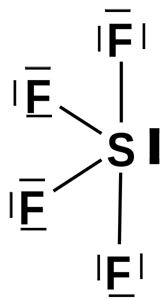
Géométrie de base :
Bipyramide trigonale

(a) : axial
(e) : équatorial



AX_4E

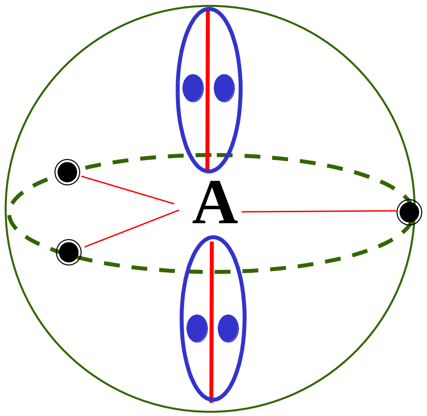




Exemple : **SF_4**

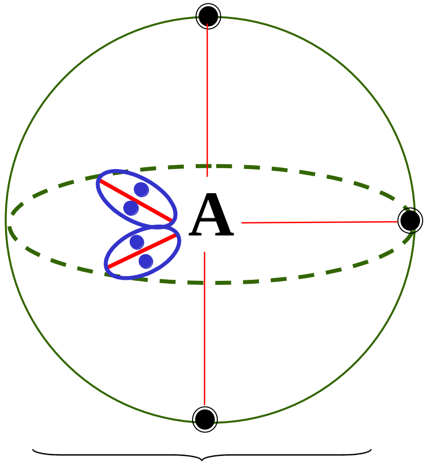
énergétiquement plus favorable

Forme SF_4

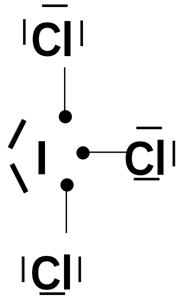


AX_3E_2

Exemple : **ICl_3**

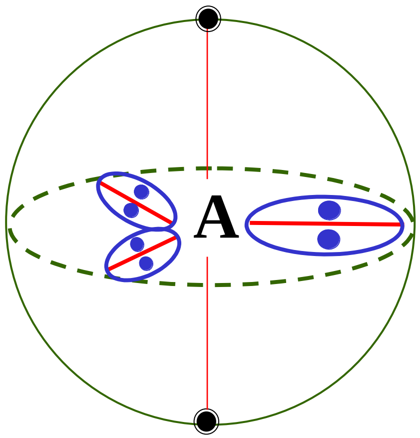


énergétiquement plus favorable

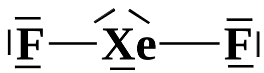


Forme en T

AX_2E_3



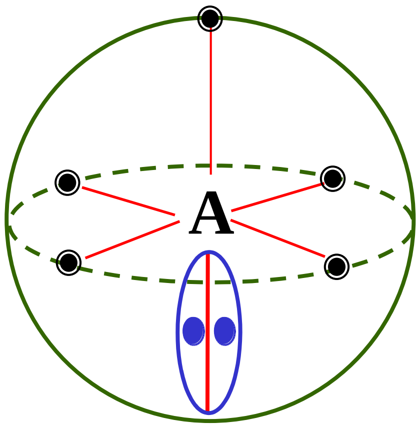
Exemple : **XeF_2**



Molécule linéaire

AX_6 **Géométrie de base octaédrique (ex : SF_6)**

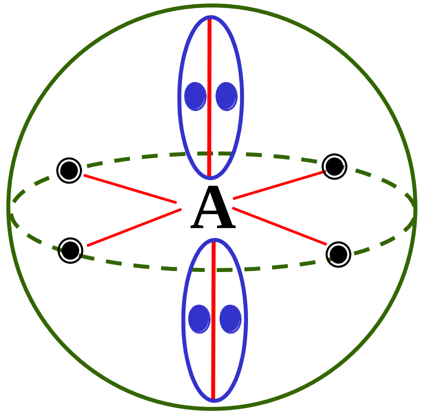
AX_5E

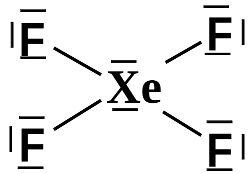


Pyramide à base carrée

Exemple : **BrF_5**

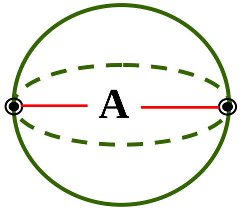
AX_4E_2



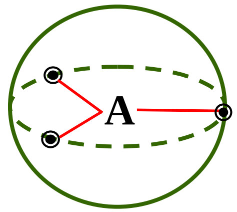


Molécule plane carrée

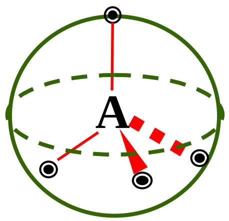
Exemple : **XeF_4**



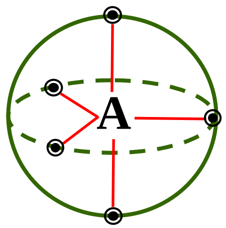
2 doublets AX_2
linéaire : α = 180°



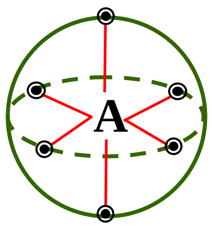
3 doublets AX_3
triangle plan : α = 120°, mais aussi AX_2E_1
$\Rightarrow \alpha < 120°$



4 doublets AX_4
tétraèdre : α = 109°28', mais aussi AX_3E_1 et AX_2E_2 $\Rightarrow \alpha <$ 109°28'



5 doublets AX_5
α = 120° , β = 90°
bipyramide à base triangulaire, mais aussi :
AX_4E_1, AX_3E_2 et AX_2E_3



6 doublets AX_6
octaèdre : α = 90°,
mais aussi : AX_5E_1, AX_4E_2, AX_3E_3 et AX_2E_4

3. Théorie des orbitales moléculaires.

Méthode : C.L.O.A. : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.

3.1. Règles générales.

Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :

- **remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante);**
- **sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).**

1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

- **d'énergies voisines ($\Delta E < 12$ eV)**
- **de symétries compatibles (recouvrement non nul)**

2) Le nombre des orbitales moléculaires (O.M.) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A.) utilisées dans la combinaison linéaire.

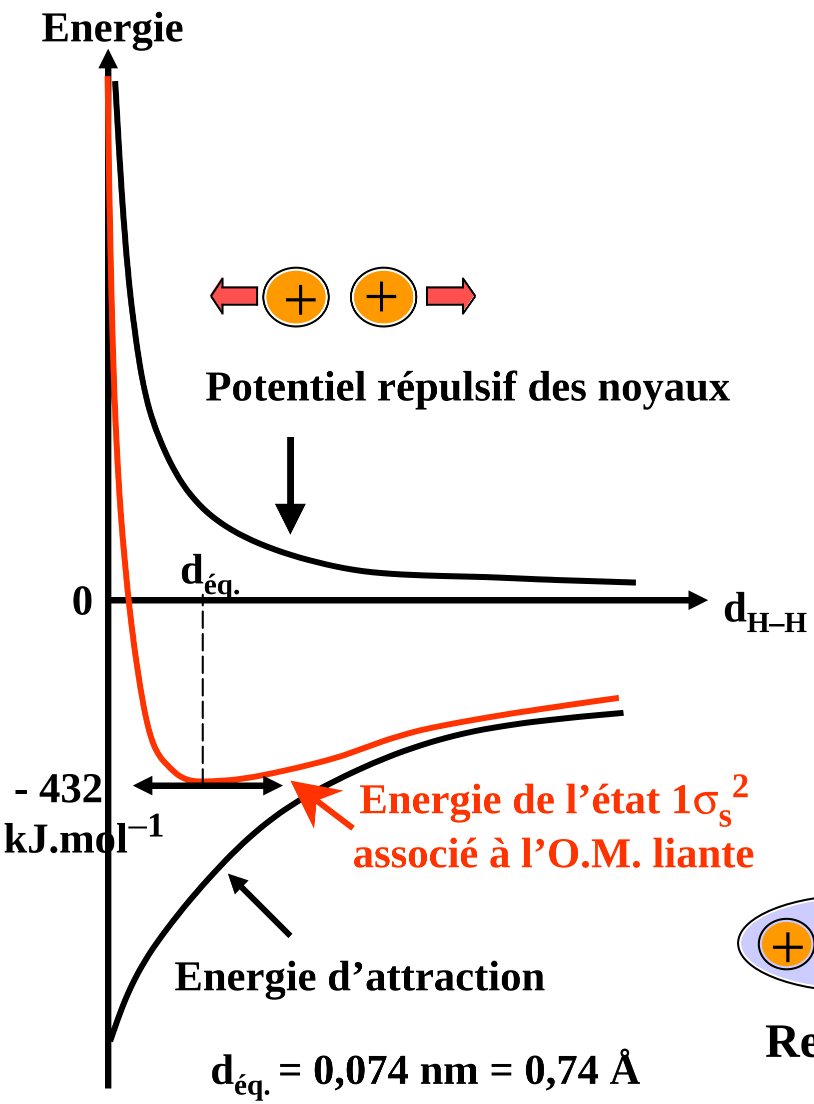
3) Types d' O.M. :

- **O.M. liantes**
- **O.M. antiliantes**
- **O.M. non liantes**

4) Le nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

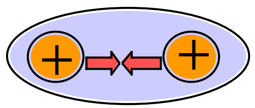
3.2. Cas de la molécule du dihydrogène H_2.

3.2.1. Variation de l'énergie en fonction de la distance H–H.



$d_{éq.}$ = 0,074 nm = 0,74 Å

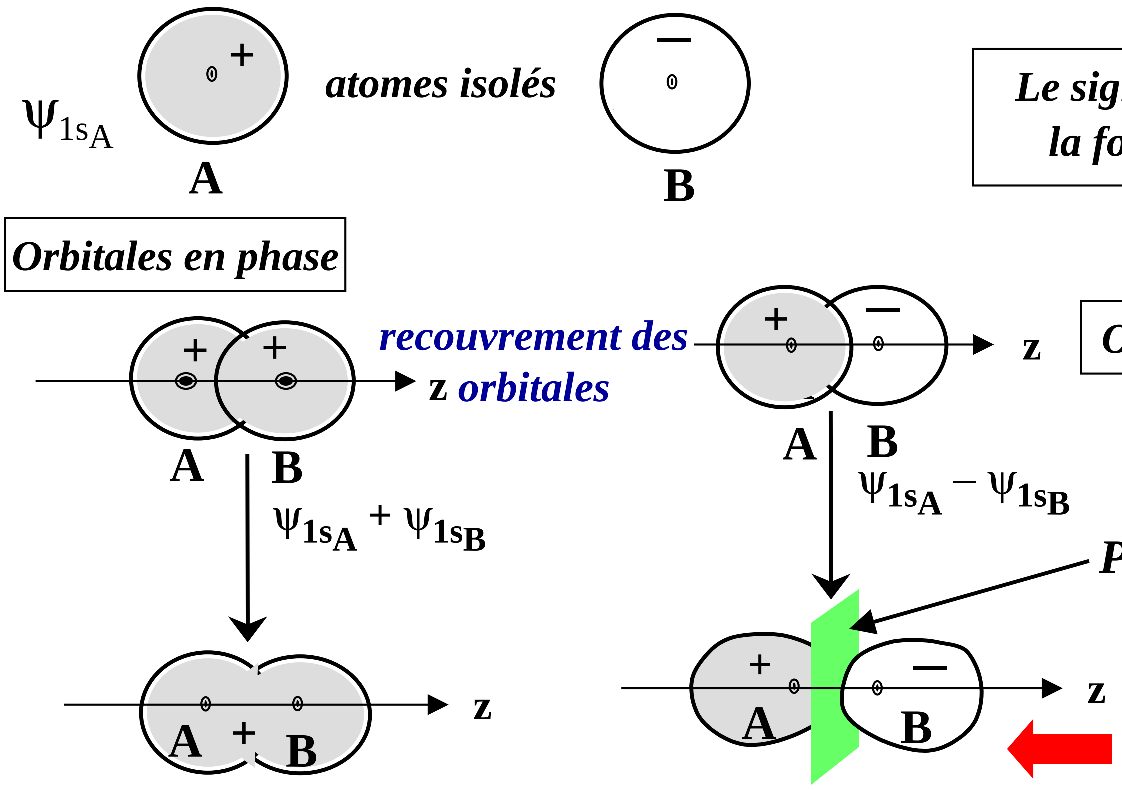
- L'énergie potentielle du système formé par les deux atomes varie en fonction de leur distance.
- Elle est minimale pour la distance d'équilibre $d_{éq}$.
- Pour écarter ou rapprocher les deux atomes à partir de leur distance d'équilibre, il faut fournir un travail. Ce travail augmente l'énergie potentielle du système.



Recouvrement des deux O.A.

3.2.2. Combinaison des orbitales 1s dans H_2.

L'orbitale s est de symétrie sphérique car sa valeur en un point ne dépend que de la distance de ce point au noyau.



Le signe – correspond à la fonction (- ψ_{1s_B})

Orbitales en opposition de phase

Volumes symbolisant la distribution électronique

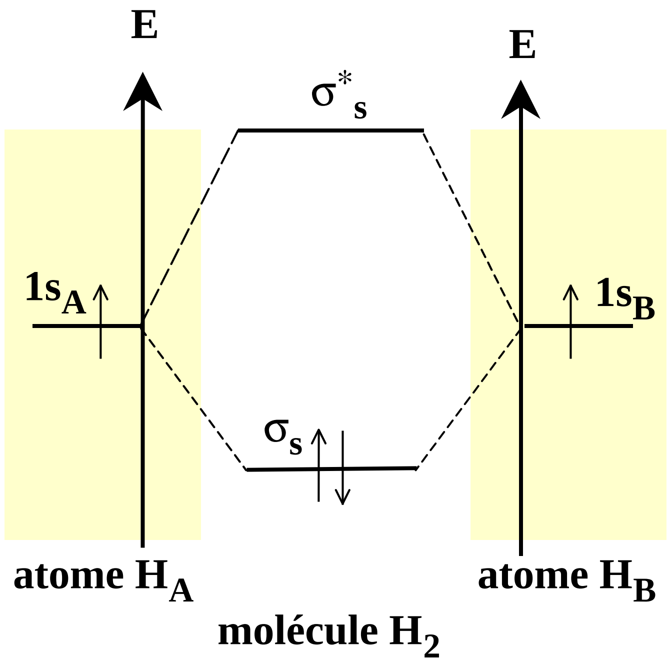
orbitale liante σ_s

orbitale antiliante σ^*_s

$1s(H_A) + 1s(H_B) \rightarrow \sigma_s$: recouvrement axial (σ) LIANT (fusion des lobes)

$1s(H_A) - 1s(H_B) \rightarrow \sigma^*_s$: recouvrement axial (σ*) ANTILIANT (pas de fusion des lobes)

3.2.3. Diagramme des orbitales moléculaires de H_2.



σ_s : orbitale moléculaire liante
σ^*_s : orbitale moléculaire antiliante

- Configuration électronique de H_2 : σ_s^2, σ_s^{*0}
- Indice de liaison N_l

N_l = 1/2 (nb e⁻ OM liantes – nb e⁻ OM antiliantes)

N_l = 1/2 (n – n*) = 1/2 (2 - 0) = 1

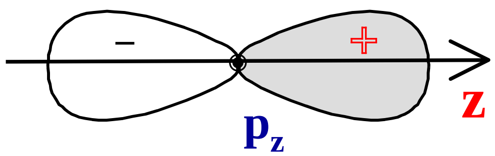
Diagramme d'énergie des O.M.

- 2 O.A. ⇒ 2 O.M.
- Nombre des e⁻ dans les O.M. = nombre des e⁻ dans les O.A. = 2
- Les règles de Klechkowski, Hund et Pauli s'appliquent.

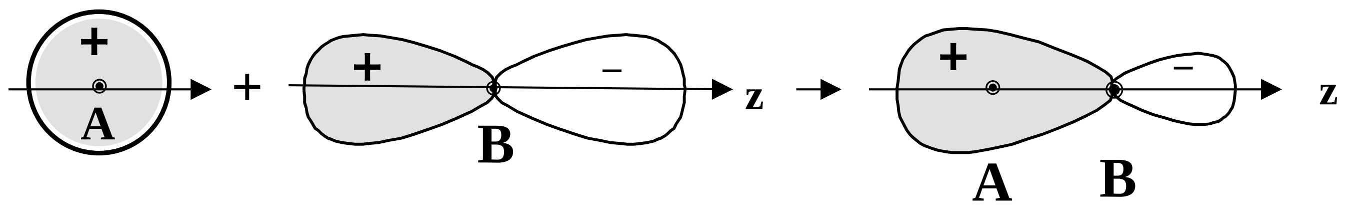
3.3. Combinaison des orbitales *s* et *p*.

3.3.1. Recouvrement axial d'une orbitale *s* d'un atome A et d'une orbitale p_z d'un atome B.

(par convention : l'axe internucléaire est l'axe z)

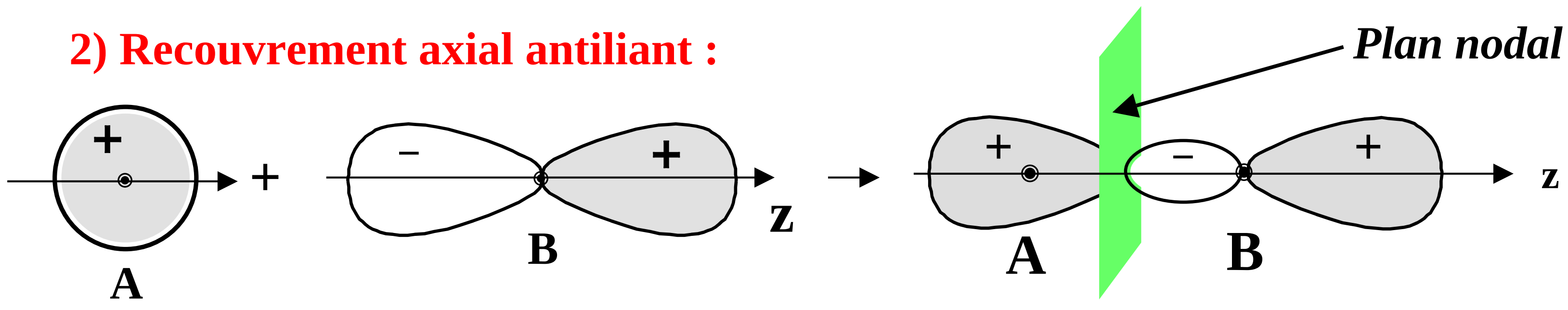


1) Recouvrement axial liant :



$s_{(A)} - p_{z(B)} \rightarrow \sigma_{sp}$: recouvrement liant (fusion des 2 lobes)

2) Recouvrement axial antiliant :

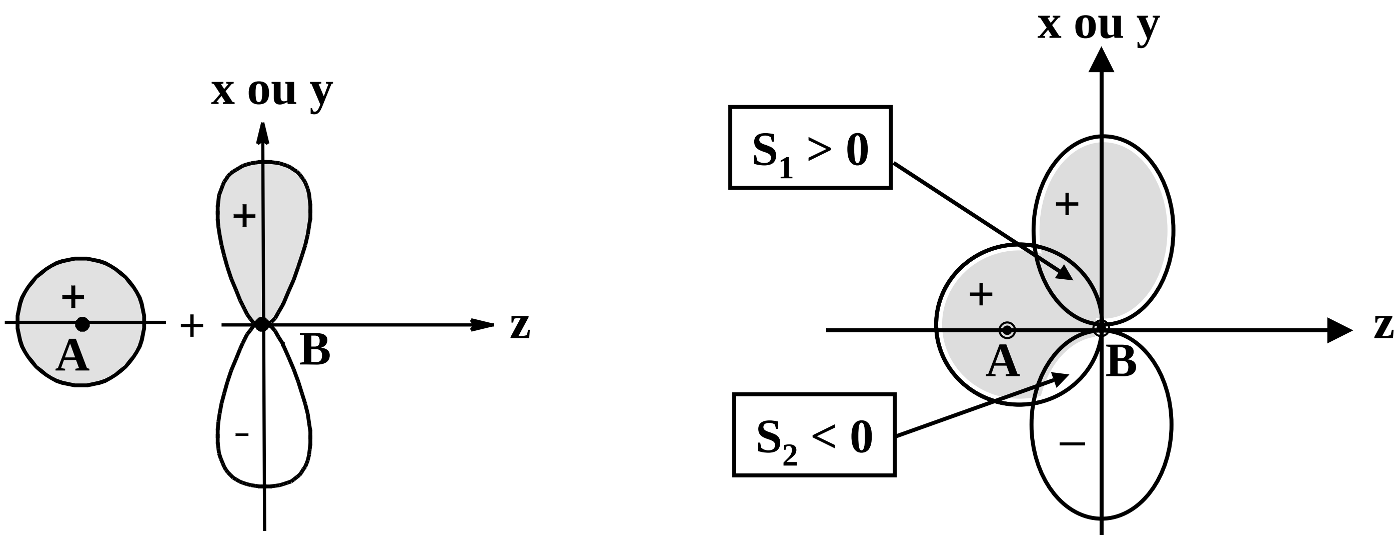


$s_{(A)} + p_{z(B)} \rightarrow \sigma^*_{sp}$: recouvrement antiliant

3.3.2. Recouvrement entre une orbitale *s* et une orbitale p_x ou p_y.

s(A) + $p_{x,y}$(B) → rien (pas de recouvrement)

(les symétries des O.A. ne sont pas compatibles)



L'intégrale de recouvrement : $S = S_1 + S_2 = 0$
⇒ recouvrement NUL (non liant)

3.3.3. Application : cas du fluorure d'hydrogène HF.

1) Données : E_{1s}(H) = –13,6 eV ; E_{2s}(F) = –43 eV ; E_{2p}(F) = –20 eV

2) Combinaisons linéaires des O.A. :

- **pas de combinaison linéaire entre 1s(H) et 2s(F), car ΔE > 12 eV**
- **pas de combinaison entre 1s(H) et $2p_x$ ou $2p_y$ (F), car le recouvrement est nul (S = 0)**
- **combinaison linéaire entre 1s(H) et $2p_z$(F)**
  - **ΔE = 6,4 eV**
  - **recouvrement axial non nul (recouvrement possible)**

3) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 2

1s(H) + $2p_z$(F) $\rightarrow \sigma^*_{sp}$: recouvrement antiliant

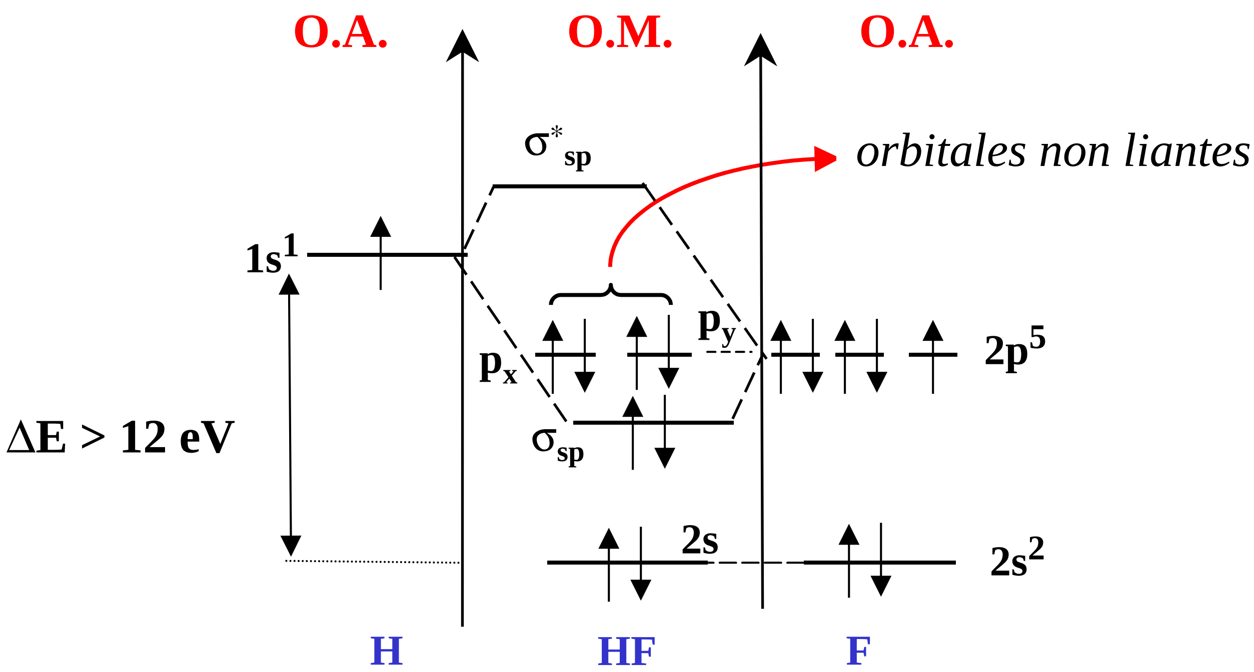
1s(H) - $2p_z$(F) $\rightarrow \sigma_{sp}$: recouvrement liant

4) Forme des O.M. σ_{sp} et σ^*_{sp} (voir 3.3.1.)

5) Diagramme d'énergie des O.M. de HF.

Données en eV :
$E_{1s}(H) = -13,6$; $E_{2s}(F) = -43$; $E_{2p}(F) = -20$

$\Rightarrow$ **Pas de combinaison linéaire entre 1s(H) et 2s(F), car $\Delta E > 12$ eV**



Configuration électronique : **... / $2s^2$, $\sigma_{sp}^{\ 2}$, ($p_x^{\ 2}$, $p_y^{\ 2}$), σ^{*0}_{sp}**

Indice de liaison $N_l = \frac{2-0}{2} = 1$

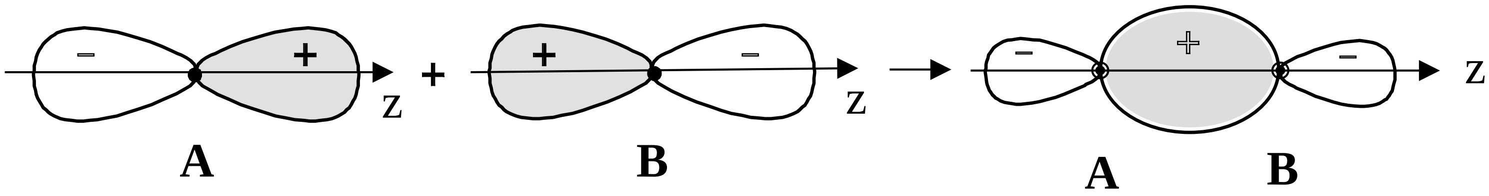
La liaison H–F est polarisée : les électrons liants sont plus proches de F que de H $\Rightarrow$ liaison covalente polaire.

$\overset{+\delta}{\mathbf{H}} - \overset{-\delta}{\mathbf{F}}$ $\quad \delta = 0,45$

3.4. Combinaison des orbitales p_x, p_y, p_z.

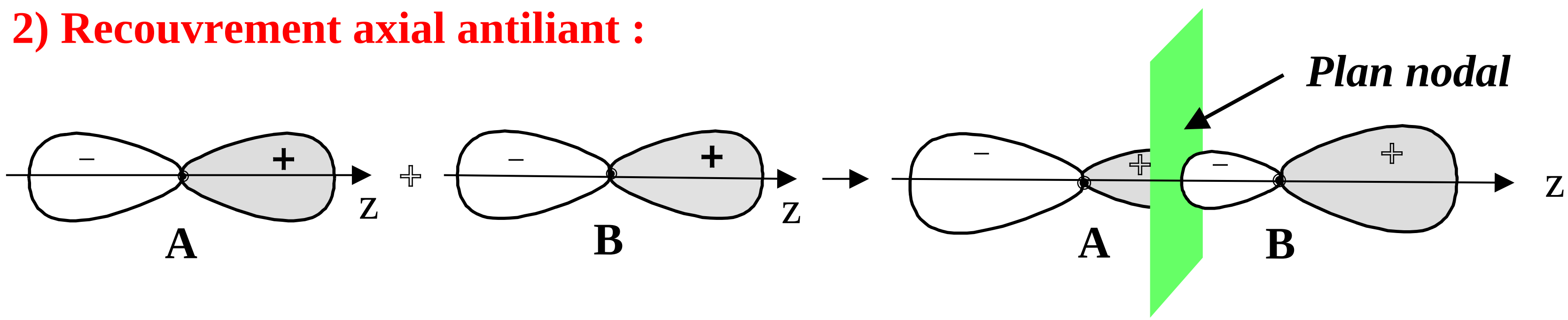
3.4.1. Recouvrement axial de deux orbitales p_z appartenant à 2 atomes A et B.

1) Recouvrement axial liant :



p_z(A) − p_z(B) → σ_z : recouvrement axial LIANT (fusion de 2 lobes)

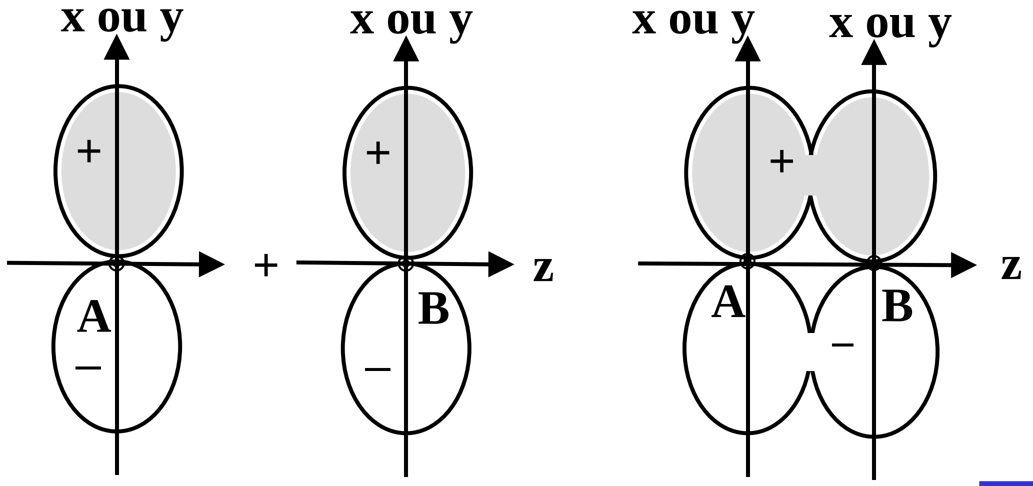
2) Recouvrement axial antiliant :



p_z(A) + p_z(B) → σ^*_z : recouvrement axial ANTILIANT (pas de fusion de lobes)

3.4.2. Recouvrement latéral de deux orbitales p_x ou p_y appartenant à 2 atomes A et B.

1) Recouvrement latéral liant entre 2 orbitales parallèles.

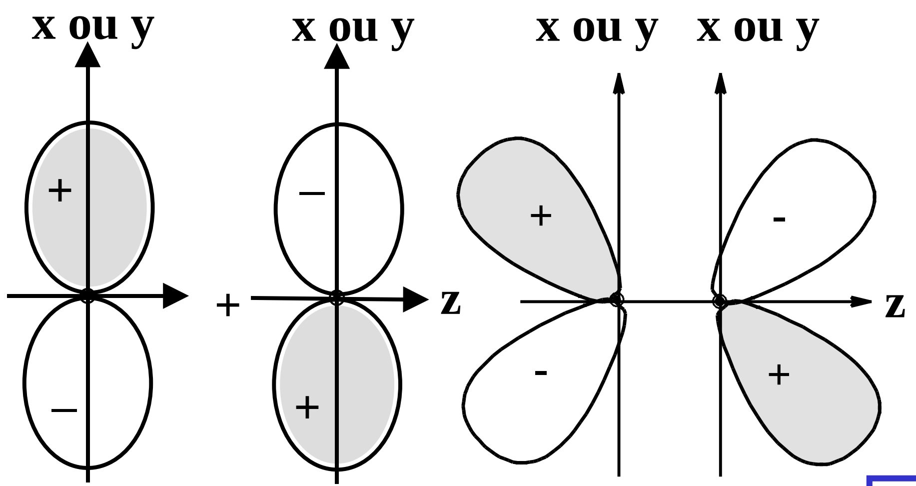


Recouvrement latéral (π)
LIANT (fusion de 2 fois 2 lobes)

p_x ou p_y (A) + p_x ou p_y (B) $\rightarrow$ π_x ou π_y

π_x et π_y ont la même énergie

2) Recouvrement latéral antiliant entre 2 orbitales parallèles.



Recouvrement latéral (π^*)
ANTILIANT

p_x ou p_y (A) – p_x ou p_y (B) $\rightarrow$ π^*_x ou π^*_y

π^*_x et π^*_y ont la même énergie

3.5. Applications.

3.5.1. Dioxygène : O_2

1) On s'intéresse uniquement aux O.A. de valence des deux atomes O_A et O_B (ici 2s et 2p).

2) Données : $E_{2s}(O) = -34$ eV ; $E_{2p}(O) = -17$ eV *(voir tableau en fin de paragraphe 3)*

3) Pas de combinaison linéaire entre $2s(O_A)$ et $2p_z(O_B)$, car $\Delta E > 12$ eV

4) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 8

- $2s(O_A) \pm 2s(O_B) \rightarrow \sigma_s$ et σ^*_s
- $2p_x(O_A) \pm 2p_x(O_B) \rightarrow \pi_x$ et π^*_x
- $2p_y(O_A) \pm 2p_y(O_B) \rightarrow \pi_y$ et π^*_y
- $2p_z(O_A) \pm 2p_z(O_B) \rightarrow \sigma_z$ et σ^*_z

5) Forme des orbitales moléculaires :

σ_s et $\sigma^*_s \Rightarrow$ comme dans H_2 (voir 3.2.2.)
(π_x et π_y) et (π^*_x et π^*_y) $\Rightarrow$ Recouvrement latéral liant et antiliant (voir 3.4.2.)
σ_z et $\sigma^*_z \Rightarrow$ Recouvrement axial liant et antiliant (voir 3.4.1.)

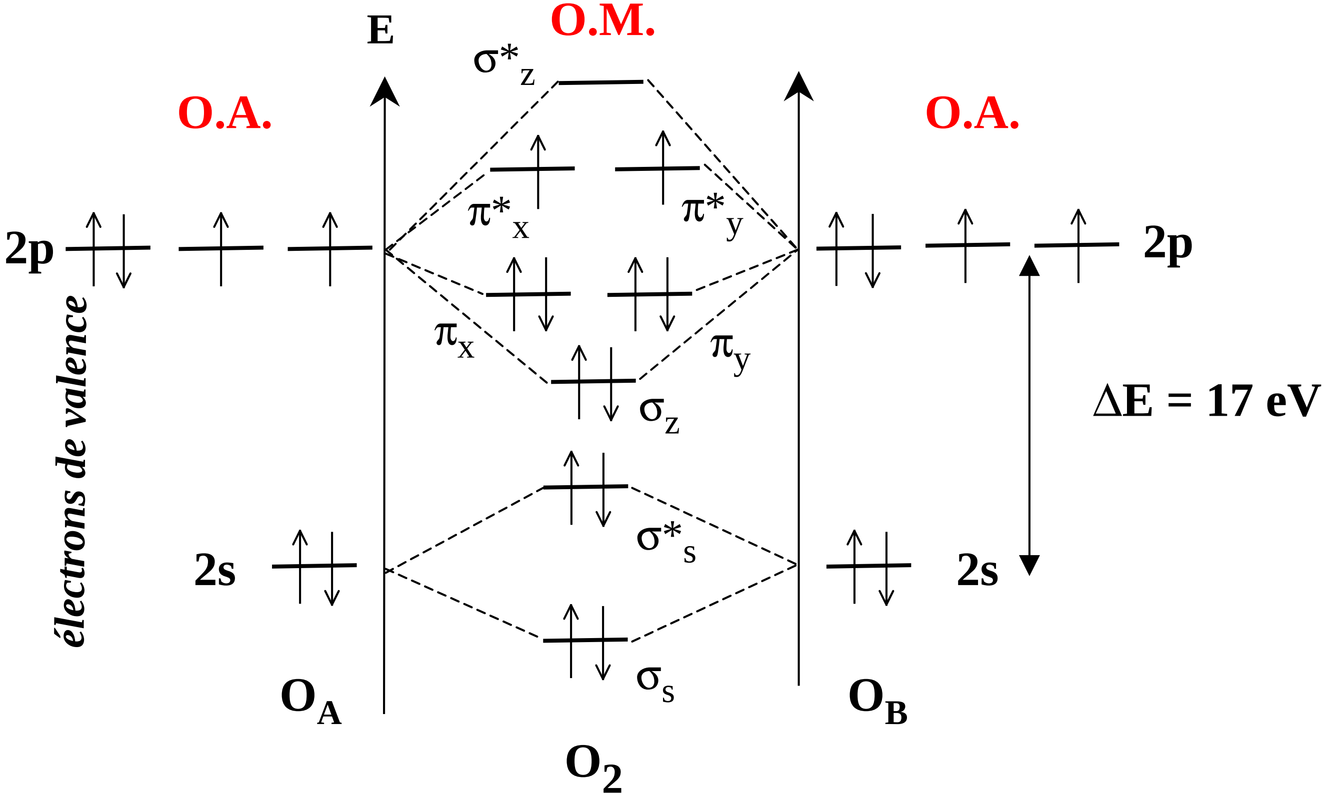
6) Ordre énergétique : $\sigma_s < \sigma^*_s < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi^*_x = \pi^*_y < \sigma^*_z$

7) Diagramme d'énergie des O.M. de O_2 : Cas $\Delta E_{(2s/2p)} > 12$ eV

$_8O : 1s^2 / 2s^2\ 2p^4$

$\Delta E_{(2s/2p)} > 12$ eV : pas de recouvrement entre 2s et $2p_z$

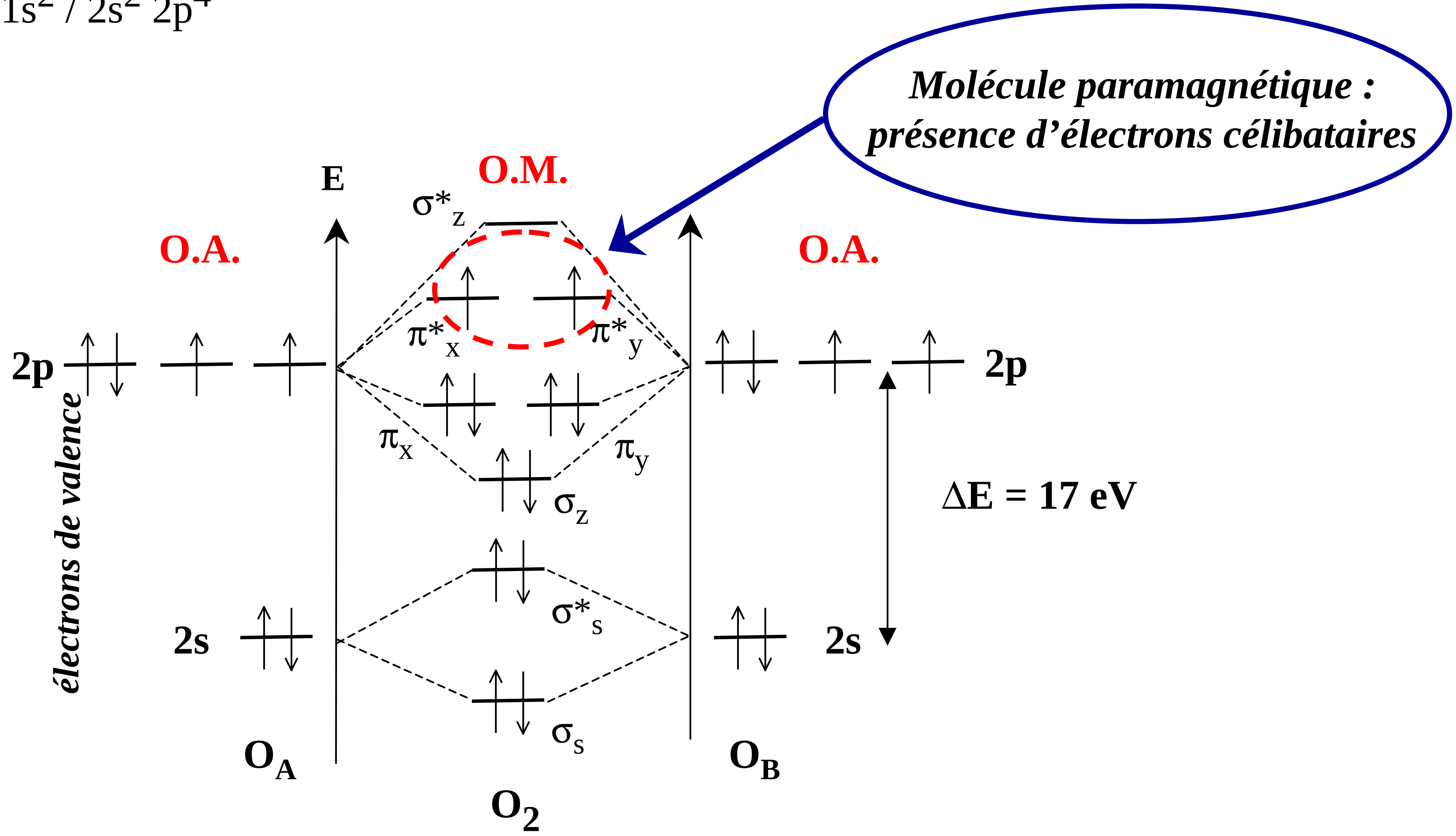
$E(\sigma_z) < E(\pi_x, \pi_y)$



Configuration électronique de la molécule O_2 :
$\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_z^2, (\pi_x^2, \pi_y^2), (\pi_x^{*1}, \pi_y^{*1}), \sigma_z^{*0}$

Exemple : O_2

$_8O$: $1s^2$ / $2s^2$ $2p^4$



Configuration électronique de la molécule O_2 :
$\sigma_s^2, \sigma_s^{*2}, \sigma_z^2, (\pi_x^2, \pi_y^2), (\pi_x^{*1}, \pi_y^{*1}), \sigma_z^{*0}$

Indice (ou ordre) de liaison :

$$N_l = \frac{\text{(nb électrons O.M. liantes – nb électrons O.M. antiliantes)}}{2}$$

Dans O_2 l'indice de liaison est : $N_l = \frac{8-4}{2} = 2$

Lorsque l'indice de liaison N_l augmente :

⇒ 1 - l'énergie de dissociation E_{diss} de la liaison augmente
⇒ 2 - la distance interatomique (longueur de liaison) diminue

Molécule	N_l	E_{diss} ($kJ.mol^{-1}$)	Longueur de liaison (Å)
F_2	1	153	1,41
O_2	2	494	1,21
O_2^+	2,5	652	1,12
N_2^+	2,5	853	1,12
N_2	3	945	1,10

3.5.2. Diazote : N_2

1) On s'intéresse uniquement aux O.A. de valence (2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) de 2 atomes d'azote.

2) Données : $E_{2s}(N) = -26$ eV ; $E_{2p}(N) = -15$ eV. Comme la différence d'énergie ΔE entre E_{2s} et E_{2p_z} est inférieure à 12 eV, on doit aussi envisager les C.L.O.A. entre les orbitales 2s et $2p_z$.

3) Le nombre des O.M. = le nombre des O.A. = 8

- $2p_x(N_A) \pm 2p_x(N_B) \rightarrow \pi_x$ et π^*_x
- $2p_y(N_A) \pm 2p_y(N_B) \rightarrow \pi_y$ et π^*_y
- $2s(N_A) \pm 2s(N_B) \pm 2p_z(N_A) \pm 2p_z(N_B) \rightarrow \sigma_s, \sigma^*_s, \sigma_z$ et σ^*_z

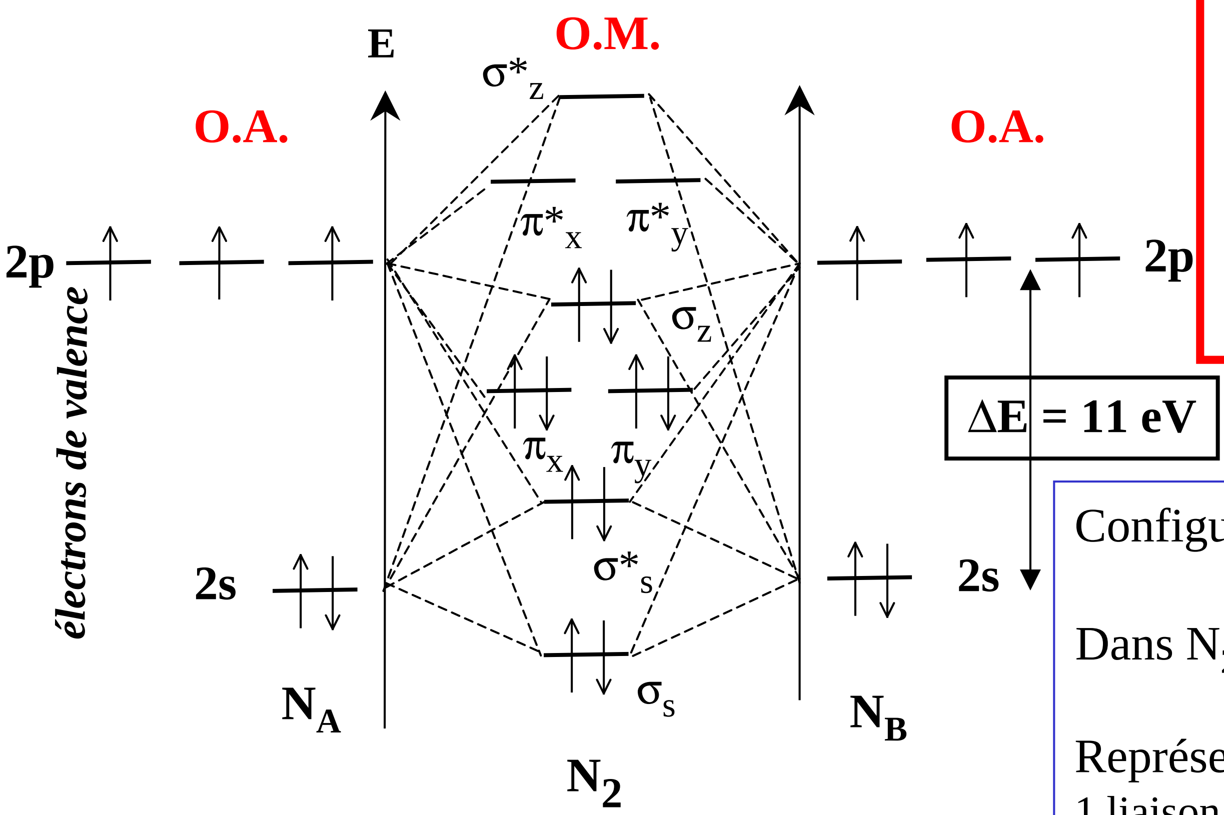
4) L'expérience montre que l'énergie des O.M. suit l'ordre :

$$\sigma_s < \sigma^*_s < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi^*_x = \pi^*_y < \sigma^*_z$$

5) Diagramme d'énergie des O.M. de N_2.

Azote : Z = 7 : $1s^2$ / $2s^2$ $2p^3$

Données :
$E_{2s}(N) = -\ 26$ eV ; $E_{2p}(N) = -\ 15$ eV



$\Delta E_{(2p/2s)} = 11$ eV

recouvrement entre 2s et $2p_z$

$E(\pi_x, \pi_y) < E(\sigma_z)$

Configuration : $\sigma_s{}^2$, $\sigma_s{}^{*2}$, ($\pi_x{}^2$, $\pi_y{}^2$), $\sigma_z{}^2$

Dans N_2 : indice de liaison : $N_l = \dfrac{8-2}{2} = 3$

Représentation de Lewis : $|N \equiv N|$

1 liaison σ_z axiale, 2 liaisons π latérales

Les 4 orbitales de type σ proviennent des combinaisons linéaires des 4 orbitales atomiques

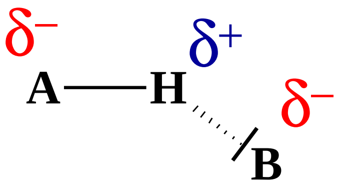
$2s(N_A)$, $2s(N_B)$, $2p_z(N_A)$ et $2p_z(N_B)$

Energie (eV)
des orbitales atomiques de valence
de quelques éléments

	2s	2p	3s	3p
N	– 26	– 15	-	-
O	– 34	– 17	-	-
F	– 43	– 20	-	-
P	-	-	– 19	– 11
S	-	-	– 24	– 12
Cl	-	-	– 29	– 14

4. Interactions faibles.

4.1. Liaison Hydrogène : E ~ 10 à 30 kJ.mol^{-1}

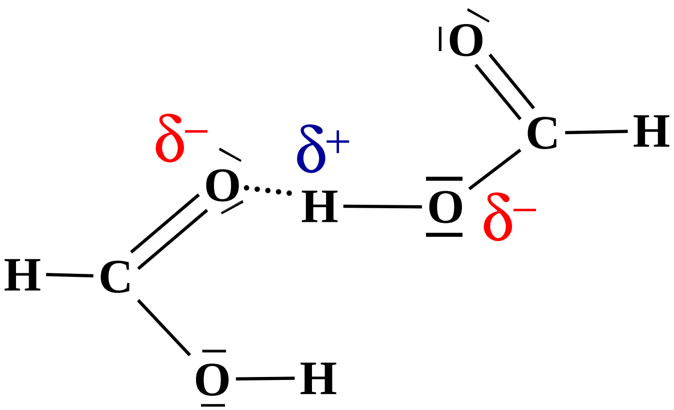


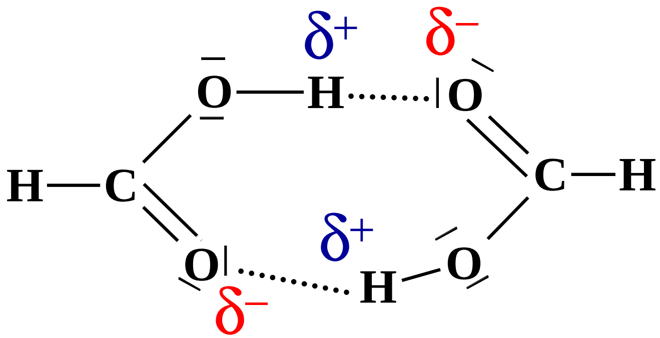
A : élément plus électronégatif que H

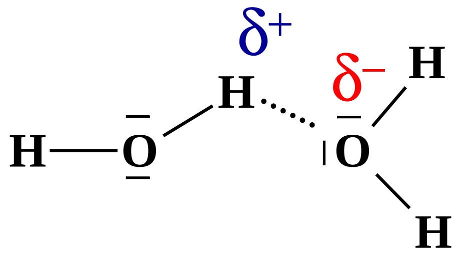
B : élément électronégatif avec un doublet libre

(halogènes ; O ; N ; etc...)

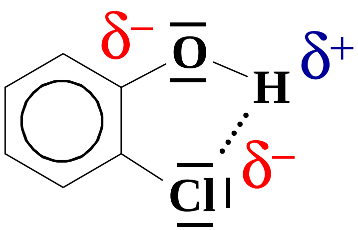
• **Liaisons Hydrogène intermoléculaires :**



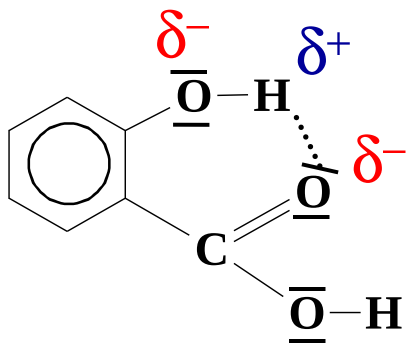




• **Liaisons Hydrogène intramoléculaires :**



orthochlorophénol

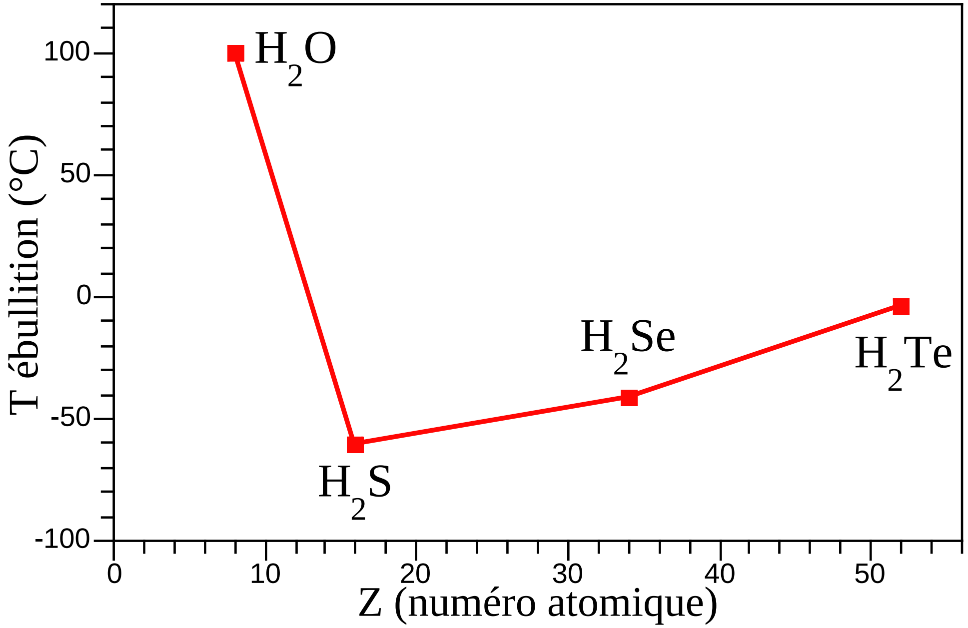


acide orthohydroxybenzoïque

Influence de la liaison Hydrogène sur les propriétés physico-chimiques :

- Augmentation de la température d'ébullition

T° d'ébullition (°C)	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
	100	**– 61**	**– 41**	**– 4**



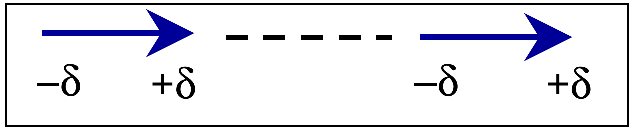
- Augmentation de la viscosité

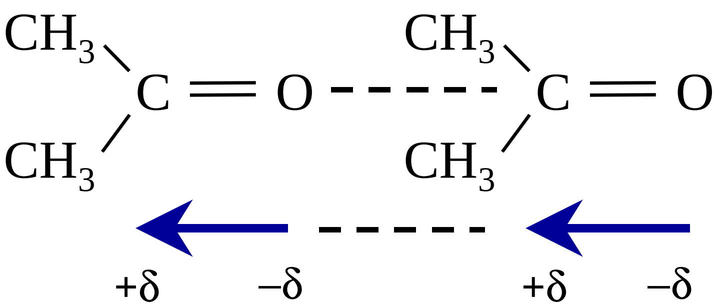
4.2. Interactions de Van der Waals : E ~ 0 à 20 kJ.mol^{-1}.

Trois types :

a) Interactions de Keesom (entre dipôles permanents).

- **Entre deux molécules ayant un moment dipolaire permanent.**

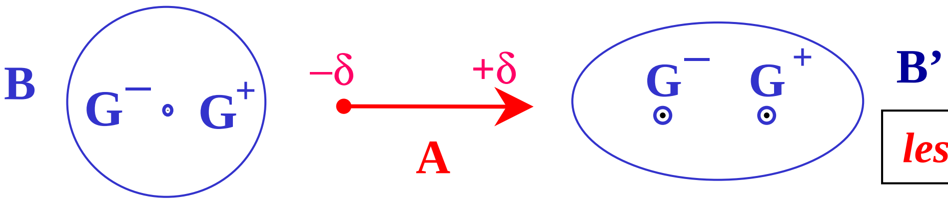




T° ébullition acétone = 56°C
T° C_4H_{10} (butane) = - 0,5°C
(le butane et la propanone ont des masses molaires voisines)

b) Interactions de Debye (entre un dipôle permanent et un dipôle induit).

- **Entre une molécule A qui a un moment dipolaire et une autre B, qui n'en a pas.**
- **La molécule B sera déformée par A ⇒ apparition d'un moment dipolaire induit (molécule B')**



les barycentres G^- et G^+ ne coïncident plus

c) Interactions de London (entre un dipôle instantané et un dipôle induit).

- **Ces interactions sont aussi appelées énergie de dispersion.**

- **Elles interviennent dans toutes les espèces polaires ou apolaires.**

- **Dans les espèces apolaires, bien que le moment dipolaire soit nul, les mouvements des électrons font que le barycentre des charges négatives (électrons) ne coïncide plus avec celui des charges positives (noyaux).**

  $\Rightarrow$ apparition d'un moment dipolaire instantané qui induit à son tour un dipôle sur une autre molécule (ex : Cl_2 ; Br_2).

  Les interactions de London augmentent avec le numéro atomique Z, donc augmentent avec la taille des molécules.

Exemple :

$T_{ébullition}$ Cl_2 = – 34°C < $T_{ébullition}$ Br_2 = + 59°C

$\Rightarrow$ gaz à T ambiante $\Rightarrow$ liquide à T ambiante